

PCT/JP2004/010441

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

19.08.2004

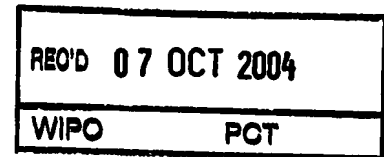
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 8月21日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-297642  
[ST. 10/C]: [JP2003-297642]

出 願 人  
Applicant(s): 電気化学工業株式会社

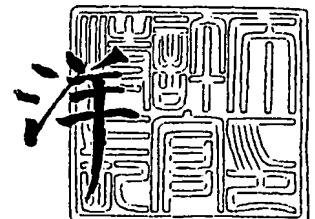


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月24日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特2004-3085800

【書類名】 特許願  
【整理番号】 A104460  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 B32B 7/02  
B32B 27/00

【発明者】  
【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 6 電気化学工業株式会社 千葉工場内  
【氏名】 佐藤 英次

【発明者】  
【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 6 電気化学工業株式会社 千葉工場内  
【氏名】 戸谷 英樹

【発明者】  
【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 6 電気化学工業株式会社 千葉工場内  
【氏名】 島 裕士

【特許出願人】  
【識別番号】 000003296  
【氏名又は名称】 電気化学工業株式会社  
【代表者】 晝間 敏男

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 028565  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1

**【書類名】特許請求の範囲****【請求項 1】**

下記の (a) を 20～100 質量部、(b) を 0～80 質量部からなる樹脂組成物を含む、かつ膜厚が 30～200  $\mu\text{m}$  で比重が 0.3～0.9 の発泡層を少なくとも 1 層有することを特徴とするスチレン系発泡フィルム。

(a) ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの比が 50～90:50～10 であるブロック共重合体

(b) 下記の (i) 乃至 (v) から選ばれた少なくとも 1 種のビニル芳香族炭化水素系重合体

(i) ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体

(i i) ビニル芳香族炭化水素重合体

(i i i) ビニル芳香族炭化水素と (メタ) アクリル酸からなる共重合体

(i v) ビニル芳香族炭化水素と (メタ) アクリル酸エステルからなる共重合体

(v) ゴム変性スチレン系重合体

**【請求項 2】**

樹脂組成物の 120℃における一軸伸長粘度  $\eta$  が以下の条件を満たすことを特徴とする請求項 1 記載のスチレン系発泡フィルム。

$$2.5 > \eta_{1.5} / \eta_1 > 1.1$$

$\eta_1$ : Hencky 歪 1 における伸長粘度

$\eta_{1.5}$ : Hencky 歪 1.5 における伸長粘度

**【請求項 3】**

(a) ブロック共重合体がスチレン-ブタジエンブロック共重合体で、(b) ビニル芳香族炭化水素系重合体がポリスチレン、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-メチルメタクリレート共重合体、スチレン- $n$ ブチルアクリレート共重合体、スチレン- $n$ ブチルアクリレート-メチルメタクリレート共重合体及び耐衝撃性ポリスチレンから選ばれた少なくとも 1 種の重合体であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のスチレン系発泡フィルム。

**【請求項 4】**

請求項 1 から 3 のいずれか 1 項記載の発泡層を少なくとも 1 層有することを特徴とするスチレン系多層発泡フィルム。

**【請求項 5】**

請求項 1 から 3 のいずれか 1 項記載の発泡フィルムを少なくとも 1 軸以上に延伸してなることを特徴とするスチレン系熱収縮性発泡フィルム。

**【請求項 6】**

請求項 1 から 3 のいずれか 1 項記載の発泡層を少なくとも 1 層有し、かつ少なくとも 1 軸以上に延伸してなることを特徴とするスチレン系熱収縮性多層発泡フィルム。

**【請求項 7】**

請求項 1 から 4 のいずれか 1 項記載の発泡フィルムに熱収縮性フィルムをラミネートさせてなることを特徴とする熱収縮性発泡フィルム。

**【請求項 8】**

請求項 5 または 6 記載のフィルムに熱収縮性フィルムをラミネートさせてなることを特徴とする熱収縮性発泡フィルム。

**【請求項 9】**

請求項 7 または 8 の熱収縮性発泡フィルムからなる熱収縮性ラベル。

**【請求項 10】**

請求項 9 記載のラベルを用いた飲料容器。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】スチレン系発泡フィルム

【技術分野】

【0001】

本発明は、断熱性に優れるスチレン系発泡フィルム、熱収縮性発泡フィルム、及びそれらからなる熱収縮性ラベル、更にそれらの熱収縮性ラベルで被覆された容器に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、缶コーヒー等の販売には、アルミニウム製やスチール製の金属缶容器が広く使われている。これらの飲料をホット販売する場合は、例えば自動販売機の商品収納部から搬出した缶商品を、商品取出口内に配備した誘導加熱装置に導き、商品取出口から取り出す前に缶商品をホット販売温度まで急速加熱してホット商品として販売している。このホット販売の温度は、通常60℃程度が適切とされているが、その場合に金属缶を手で持つと熱過ぎる事が有り、その改善が求められている。

【0003】

このような問題を改善するための断熱性ラベルとして、発泡ポリスチレン系ラベルが提案されている（特許文献1参照）が、断熱性は良好であるものの、各種ボトルにラベルとして装着できない、印刷がずれる等の問題がある。

【特許文献1】特開平01-240473号公報、特許請求の範囲

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、上記のような状況を踏まえ、衝撃強度、剛性、熱収縮性及び断熱性能に優れ、熱収縮時に良好な仕上がり性を有する発泡フィルム、熱収縮性発泡フィルム、熱収縮性多層発泡フィルム、熱収縮性ラベル及びそれらで被覆された容器を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、特定のビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体を主体とした組成物からなり特定の膜厚と比重を有する発泡層からなるフィルム及び熱収縮性フィルム、あるいはこの層と特定の非発泡層からなる熱収縮性多層フィルム及びそれらのラベルが、上記の課題を解決することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

すなわち本発明は、下記の（a）を20～100質量部、（b）を0～80質量部からなる樹脂組成物を含有し、かつ膜厚が30～200 $\mu$ mで比重が0.3～0.9の発泡層を少なくとも1層有することを特徴とするスチレン系発泡フィルム、その発泡層を有する熱収縮性フィルム及びラベルである。

（a）ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの比が50～90：50～10であるブロック共重合体

（b）下記の（i）乃至（v）から選ばれた少なくとも1種のビニル芳香族炭化水素系重合体

（i）ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体

（ii）ビニル芳香族炭化水素重合体

（iii）ビニル芳香族炭化水素と（メタ）アクリル酸からなる共重合体

（iv）ビニル芳香族炭化水素と（メタ）アクリル酸エステルからなる共重合体

（v）ゴム変性スチレン系重合体

【発明の効果】

【0007】

本発明のブロック共重合体またはブロック共重合体組成物を用いた発泡フィルムは、衝撃強度、剛性、熱収縮性及び断熱性に優れ、熱収縮時に良好な仕上がり性を有するので、

これらのフィルムは各種印刷を施した熱収縮性フィルムとラミネートすることで包装用フィルムとして好適に用いることができ、特に熱いものを入れた容器のラベルに適している。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下に本発明を詳細に説明する。

【0009】

本発明の発泡フィルム、熱収縮性フィルム、熱収縮性多層フィルム、熱収縮性ラベルを構成するブロック共重合体またはそれを主体とするブロック共重合体組成物に用いられる各種成分は下記に示す通りである。

【0010】

本発明で使用される (a) ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体に用いられるビニル芳香族炭化水素としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン等を挙げることができるが、特に一般的にはスチレンが挙げられる。

【0011】

本発明で使用される (a) のブロック共重合体の製造に用いられる共役ジエンとしては、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン (イソプレン)、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン等が挙げられるが、特に一般的なものとしては、1,3-ブタジエン、イソプレンが挙げられる。

【0012】

前記のビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの質量比は、50~90:50~10であり、好ましくは65~85:35~15である。ビニル芳香族炭化水素の質量比が50質量%未満ではフィルムの剛性が、90質量%を超えるとフィルムの耐衝撃性が得られず実用に供せない。

【0013】

本発明で使用される (a) のブロック共重合体の数平均分子量は40,000~500,000が好ましく、特に好ましくは80,000~300,000である。40,000未満ではブロック共重合体組成物の十分な剛性と耐衝撃性が得られず、また、500,000を越えると加工性が低下する。

【0014】

本発明に用いられるブロック共重合体は上記の要件が満たされればいかなる形式をとることも許されるが、好ましい例としては下記のような一般式を有するものが挙げられる。

- a. A-C-B
- b. A-B-C-B
- c. A-C-B-A
- d. A-B-C-B-A
- e. A-B-A-B-A
- f. A-C-B-C-B
- g. (A-C-B)<sub>n</sub>-X
- h. (A-C-B-A)<sub>n</sub>-X
- i. (A-C-B-C-B)<sub>n</sub>-X
- k. A-B-A, A-C-A
- l. (A-B)<sub>n</sub>-X, (A-C)<sub>n</sub>-X

【0015】

前記一般式は化学構造、即ち実質的にビニル芳香族炭化水素からなるブロック状の重合鎖A、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなる共重合鎖B、実質的に共役ジエンからなるブロック状の重合鎖Cの配列順を示す。一般式中にA、BあるいはCが複数存在しても、分子量、共役ジエンの質量割合、共重合鎖のビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの分布

状態などはそれぞれ独立していて、同一である必要はない。共重合鎖Bの分子量および組成分布は、主にビニル芳香族炭化水素モノマーおよび共役ジエンモノマーの添加量と添加方法により制御される。

【0016】

また、上記構造式中Xは多官能カップリング剤の残基、または開始剤として用いられる多官能有機リチウム化合物の残基であり、 $n$ は2～4の整数である。本発明において用いられる多官能カップリング剤としては、四塩化珪素、エポキシ化大豆油等が挙げられる。多官能有機リチウム化合物としては、ヘキサメチレンジリチウム、ブタジエニルジリチウム、イソプレニルジリチウム等が挙げられる。

【0017】

次に、本発明の(a)のブロック共重合体の製造について説明する。(a)のブロック共重合体は、有機溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤としてビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンのモノマーを重合することにより製造できる。有機溶媒としてはブタン、ペンタン、ヘキサン、イソペンタン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、あるいは、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素などが使用できる。

【0018】

有機リチウム化合物は、分子中に1個以上のリチウム原子が結合した化合物であり、例えばエチルリチウム、 $n$ -プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、 $n$ -ブチルリチウム、 $sec$ -ブチルリチウム、 $tert$ -ブチルリチウムのような単官能有機リチウム化合物、ヘキサメチレンジリチウム、ブタジエニルジリチウム、イソプレニルジリチウムのような多官能有機リチウム化合物等が使用できる。

【0019】

本発明に用いられるビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンは、前記したものを使用することができ、それぞれ1種又は2種以上を選んで重合に用いることができる。そして、前記の有機リチウム化合物を開始剤とするリビングアニオン重合では、重合反応に供したビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンはほぼ全量が重合体に転化する。

【0020】

本発明において(a)のブロック共重合体の分子量は、モノマーの全添加量に対する開始剤の添加量により制御できる。

【0021】

ブロック共重合体のブロック率はビニル芳香族炭化水素と共役ジエンを重合させる際のランダム化剤添加量によっても制御できる。

【0022】

ランダム化剤としては主としてテトラヒドロフラン(THF)が用いられるが、その他のエーテル類やアミン類、チオエーテル類、ホスホルアミド、アルキルベンゼンスルホン酸塩、カリウム又はナトリウムのアルコキシド等も使用できる。適当なエーテル類としてはTHFの他にジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等が挙げられる。アミン類としては第三級アミン、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミンの他、環状アミン等も使用できる。その他にトリフェニルホスフィン、ヘキサメチルホスホルアミド、アルキルベンゼンスルホン酸カリウム又はナトリウム、カリウム又はナトリウムブトキシド等もランダム化剤として用いることができる。

【0023】

ランダム化剤の添加量としては、全仕込みモノマー100質量部に対し、0.001～10質量部が好ましい。添加時期は重合反応の開始前でも良いし、共重合鎖の重合前でも良い。また必要に応じ追加添加することもできる。

【0024】

その他、ビニル芳香族炭化水素モノマーと共役ジエンモノマーの供給速度によってもブ

ロック率は制御できる。

【0025】

このようにして得られたブロック共重合体は、水、アルコール、二酸化炭素などの重合停止剤を、活性末端を不活性化させるのに十分な量を添加することにより、不活性化される。得られたブロック共重合体溶液より共重合体を回収する方法としては、メタノール等の貧溶媒により析出させる方法、加熱ロール等により溶媒を蒸発させて析出させる方法（ドラムドライヤー法）、濃縮器により溶液を濃縮した後にペント式押出機で溶媒を除去する方法、溶液を水に分散させ、水蒸気を吹き込んで溶媒を加熱除去して共重合体を回収する方法（スチームストリッピング法）等、任意の方法が採用できる。

【0026】

本発明で使用する（b）の重合体は、下記の（i）～（v）から選ばれた少なくとも一種のビニル芳香族炭化水素系重合体であることが好ましい。

（i）ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体

（i i）ビニル芳香族炭化水素重合体

（i i i）ビニル芳香族炭化水素と（メタ）アクリル酸からなる共重合体

（i v）ビニル芳香族炭化水素と（メタ）アクリル酸エステルからなる共重合体

（v）ゴム変性スチレン系重合体

【0027】

（i）ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体は、前記の（a）と同一であっても異なってもよい。

【0028】

（i i）のビニル芳香族炭化水素重合体としては、前記のビニル芳香族炭化水素の単独重合体または2種以上の共重合体を用いられる。特に一般的なものとしてポリスチレン、シンジオタクチック構造のポリスチレン等が挙げられる。

【0029】

（i i i）のビニル芳香族炭化水素と（メタ）アクリル酸からなる共重合体は、前記のビニル芳香族炭化水素と（メタ）アクリル酸を重合することによって得られるが、重合には各モノマーをそれぞれ1種または2種以上選んで用いることができる。

（メタ）アクリル酸としては、アクリル酸、メタクリル酸が挙げられる。

（i i i）の共重合体としては、スチレンーメタクリル酸共重合体が好ましい。

【0030】

（i v）のビニル芳香族炭化水素と（メタ）アクリル酸エステルからなる共重合体は、前記のビニル芳香族炭化水素と（メタ）アクリル酸エステルを重合することにより得られるが、重合には各モノマーをそれぞれ1種または2種以上選んで用いることができる。

【0031】

（メタ）アクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-n-ブチル（またはnブチルアクリレートと記す）、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸（2-エチル）ヘキシル、メタクリル酸メチル（またはメチルメタクリレートと記す）、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸（2-ヒドロキシ）エチル等が挙げられる。

（i v）の共重合体としては、スチレンーメチルメタクリレート共重合体、スチレンー-nブチルアクリレート共重合体、スチレンー-nブチルアクリレートーメチルメタクリレート共重合体が好ましい。

【0032】

前記（i i i）または（i v）の共重合体は、ビニル芳香族炭化水素と（メタ）アクリル酸またはビニル芳香族炭化水素と（メタ）アクリル酸エステルの質量比が5～99：95～1、好ましくは40～99：60～1、さらに好ましくは70～99：30～1であるモノマー混合物を重合して得られる。

【0033】

（v）のゴム変性スチレン系重合体は、ビニル芳香族炭化水素もしくはこれと共重合可

能なモノマーと各種エラストマーとの混合物を重合することによって得られる。ビニル芳香族炭化水素としては、前記 (a) のブロック共重合体の製造で説明したものが用いられ、これと共重合可能なモノマーとしては、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸エステル等が用いられる。また、エラストマーとしては、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンブロック共重合体エラストマー、クロロプレンゴム、天然ゴムなどが用いられる。

(v) のゴム変性スチレン系重合体としては、耐衝撃性ポリスチレン (HIPS)、MBS樹脂、MBAS樹脂が好ましく、耐衝撃性ポリスチレンがより好ましい。

#### 【0034】

本発明において、(a) のブロック共重合体と (b) (i) ~ (v) の重合体の質量比は (a) と (b) の合計量を 100 として 20 ~ 100 : 0 ~ 80 であり、好ましくは 30 ~ 100 : 0 ~ 70、さらに好ましくは 40 ~ 100 : 0 ~ 60 である。(a) のブロック共重合体が 20 質量部未満であるとフィルム製膜時に破断しやすくなり好ましくない。

#### 【0035】

本発明に用いるブロック共重合体またはブロック共重合体組成物は、120℃における一軸伸長粘度  $\eta$  が以下の条件を満たすことが好ましい。

$$2.5 > \eta_{1.5} / \eta_1 > 1.1$$

$\eta_1$  : Hencky 歪 1 における伸長粘度

$\eta_{1.5}$  : Hencky 歪 1.5 における伸長粘度

一軸伸長粘度は高分子材料の成型加工性の指標として知られている。(参考文献: 講座・レオロジー、日本レオロジー学会編、高分子刊行会刊、111-116 ページ)

発泡フィルムにおいて、気泡は独立気泡の状態である事が好ましいが、独立気泡は破泡することで連続気泡となってしまう。更に連続気泡が成長するとフィルムの破断にまでつながってしまうが、破泡せずに独立気泡を維持するは一軸伸長粘度特性が良好なもの、すなわち歪み硬化性が高いものである。

歪み硬化性とは、一軸伸長において材料が大変形を起こした際に、伸長粘度の急激な増加を引き起こす現象を指している。尚、一軸伸長の場合、変形時の歪みは伸長比の自然対数で定義され、Hencky 歪み (ヘンキー歪み) と呼ばれている。歪み硬化性の指標は、小変形時 (すなわち、Hencky 歪み 1 の場合) の伸長粘度と大変形時 (すなわち、Hencky 歪み 1.5 の場合) の伸長粘度の比をとることで求められる。

その伸長粘度比は 1.1 ~ 2.5 の範囲であることが好ましく、1.2 ~ 2.1 の範囲にあることがより好ましい。1.1 に満たないと発泡成形時に破泡を引き起こし易くなり、2.5 を超えるものは材料自体の伸長粘度が高いため発泡しにくくなり好ましくない。

測定温度については、発泡フィルムを作成する際、押出ダイから吐出される樹脂の温度は 200℃ 近傍であるが、気泡が固定するまで、すなわち冷却ロール等と接触して樹脂が固化する寸前の温度に近い方が好ましく、120℃ とした。

歪み硬化性は (一軸延伸倍率 2.7 倍に相当する) と歪み 1.5 の場合 (同 4.5 倍に相当する) の伸長粘度比をとって指標とした。

また、測定装置は測定する装置は Meissner 型と呼ばれるものが一般的であり、測定装置は市販されている。

#### 【0036】

本発明に用いるブロック共重合体またはブロック共重合体組成物には、必要に応じて種々の添加剤を配合することができる。添加剤としては、各種安定剤、加工助剤、耐光性向上剤、軟化剤、可塑剤、帯電防止剤、防曇剤、鉱油、フィラー、顔料、難燃剤、滑剤等が挙げられる。

#### 【0037】

上記の安定剤としては、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-ter



t-ペンチルフェニルアクリレート、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール等のフェノール系酸化防止剤、トリスノニルフェニルフォスファイト等の燐系酸化防止剤等が挙げられる。加工助剤、耐光性向上剤、軟化剤、可塑剤、帯電防止剤、防曇剤、鉱油、フィラー、顔料、難燃剤等は、一般的な公知のものが挙げられる。

また、滑剤としては、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、脂肪酸、脂肪酸グリセリンエステル、脂肪酸アミド、炭化水素系ワックス等が挙げられる。

#### 【0038】

本発明に用いるブロック共重合体組成物は、(a)と(b)を混合することによって得られ、その混合方法は特に規定はないが、例えばヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、Vブレンダー等でドライブレンドしてもよく、更に押出機で溶融化してペレット化してもよい。あるいは、各重合体の製造時、重合開始前、重合反応途中、重合体の後処理等の段階で、添加してもよい。

必要に応じて添加剤を配合する場合は、例えば前記(a)と(b)にこれら添加剤を更に所定の割合で配合し、前記と同様の混合方法によることができる。

#### 【0039】

本発明の発泡フィルムは、上記の組成物を用いた発泡層を有することが必要である。発泡層の形成は、一般的に用いられている方法、すなわち、樹脂と化学発泡剤を熔融混練する際に化学発泡剤が熱分解して発生するガスで樹脂を発泡させる化学発泡法、及び押出機中で熔融した樹脂にガスを注入して発泡させる物理発泡法のいずれでも実施できる。

本発明の発泡フィルムは、比重が0.3~0.9であることが好ましく、0.3~0.8であることがより好ましい。比重が0.3に満たないと、製膜時に破泡しやすくなり、0.9を超えると断熱性が低下してしまい好ましくない。

また、本発明の発泡フィルムにおける発泡層の膜厚は、30~200 $\mu$ mであることが好ましく、50~150 $\mu$ mであることがより好ましい。30 $\mu$ mに満たないと断熱性が低下し、200 $\mu$ mを超えると飲料容器に熱収縮ラベルを加熱装着させる際にシワが発生しやすくなり外観を損なってしまうため好ましくない。

#### 【0040】

化学発泡法に用いられる化学発泡剤の具体例としては、重曹とクエン酸の混合物、アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、ジアゾアミノベンゼン、N, N'-ジニトロソペンタメチレンテトラアミン、N, N'-ジメチル-N, N'-ジニトロテレフタルアミド、ベンゼンスルホニルヒドラジド、p, p'-オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジド、炭酸塩、有機酸等が挙げられるが、炭酸とクエン酸の混合物が好適に用いられ、発生する発泡ガスは炭酸ガスである。化学発泡剤の添加方法としては特に限定するものではないが、樹脂ペレットにドライブレンドする方法や、押出機のホッパー中で定量フィーダーを使用して添加する方法、或いは主原料と同じ樹脂をベースとするマスターバッチを作成し添加する方法のいずれであっても良い。化学発泡剤の添加量は、所望の発泡倍率と発泡剤の発生ガス量により適宜調整される。

#### 【0041】

物理発泡剤の具体例としては、炭酸ガス、プロパン、ブタン、n-ペンタン、ジクロロジフルオロメタン、ジクロロモノフルオロメタン、トリクロロモノフルオロメタン、メタノール、エタノール、水等が例示されるが、安全性の面で炭酸ガスが好適に用いられる。物理発泡剤の添加方法としては、押出機の中央ゾーンまたはタンデム押出機を使用した場合は1段目押出機の中央ゾーンに供給する方法等が挙げられる。また、樹脂ペレット中に発泡ガスを含浸させたものを、押出機に投入し、発泡シートを得る方法でもよい。物理発泡剤の添加量としては、所望の発泡倍率により適宜調整される。

#### 【0042】

必要に応じて添加剤を配合する場合は、例えば前記(a)と(b)にこれら添加剤を更に所定の割合で配合し、前記と同様の混合方法によることができる。

本発明の発泡フィルムを製造する際に、発泡フィルムの物性等の本発明の目的を阻害しない範囲で、所望の気泡調整剤、架橋剤、発泡助剤、帯電防止剤、充填剤、滑剤、安定剤

、可塑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔量等を混合することができる。充填剤としてはマイカ、シリカや、アルミナ、チタン酸カリウムウイスキー、酸化カルシウム、酸化チタン等の金属酸化物、木粉、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ等がある。スチール繊維、アルミニウム繊維、真鍮繊維、銅繊維、ステンレス繊維等の金属繊維、カーボン繊維、金属被覆したカーボン繊維、カーボンブラック、黒鉛粉末、金属被覆したガラス繊維等の導電性物質を添加しても良い。

#### 【0043】

本発明の発泡フィルムは、少なくとも一つの層が上記のブロック共重合体またはブロック共重合体組成物の発泡体で形成されていることが必要であるが、少なくとも1つの外層または二層である場合の他層が下記の(b')から形成された層である多層フィルムとすることも好ましく実施できる。

(b') 下記の(i') ~ (v') から選ばれた少なくとも一種のビニル芳香族炭化水素系重合体、

(i') ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体

(ii') ビニル芳香族炭化水素重合体

(iii') ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸からなる共重合体

(iv') ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸エステルからなる共重合体

(v') ゴム変性スチレン系重合体

(但し、前記(iii')及び(iv')においてビニル芳香族炭化水素とこのビニル芳香族炭化水素と共重合しているモノマーの質量比は5~99:95~1である。)

なお、(b')の(i')は(a)と同一でも異なってもよい。また、(b')の(ii') ~ (v')の重合体は、それぞれ(b)の(ii) ~ (v)の重合体と同一でも異なってもよい。

#### 【0044】

外層または二層である場合の他層は、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、ポリスチレン、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-メチルメタクリレート共重合体、スチレン-nブチルアクリレート共重合体、スチレン-nブチルアクリレート-メチルメタクリレート共重合体、耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)、MBS樹脂、MBAS樹脂から選ばれた少なくとも1種の重合体成分で形成された層であることが更に好ましい。

#### 【0045】

なお、MBS樹脂、MBAS樹脂は、まずポリブタジエン又はブタジエンを主成分とするスチレンとの共重合体ゴムラテックスを公知の乳化重合法で製造する。この際に、架橋剤や連鎖移動剤を使用してもよい。次に、MBS樹脂は、このゴムラテックスにスチレン、メチルメタクリレート及び/又はアルキルアクリレートを、MBAS樹脂はスチレン、メチルメタクリレート、アクリロニトリル及び/又はアルキルアクリレートを添加し、グラフト重合を行うことによって得られる。MBS樹脂、MBAS樹脂に使用されるアルキルアクリレートは、前記の(iii) ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸エステルからなる共重合体で述べたアルキルアクリレートが挙げられる。

#### 【0046】

本発明の熱収縮性発泡フィルムは上記のブロック共重合体またはブロック共重合体組成物を用い公知のTダイ法、チューブラ法で押し出した発泡シート、発泡フィルムを一軸、二軸あるいは多軸に延伸することによっても得ることができる。一軸延伸の例としては、押し出された発泡シートをテンターで押し出し方向と直交する方向に延伸する方法、押し出されたチューブ状発泡フィルムを円周方向に延伸する方法、押し出された発泡シートをロールで押し出し方向に延伸する方法等が挙げられる。二軸延伸の例としては、押し出された発泡シートをロールで押し出し方向に延伸した後、テンター等で押し出し方向と直交する方向に延伸する方法、押し出されたチューブ状発泡フィルムを押し出し方向及び円周方向に同時又は別々に延伸する方法等が挙げられる。

#### 【0047】

更に、本発明の熱収縮性発泡多層フィルムは、表裏層用、中間層（内層）用に上記の樹脂を各々押出機で熔融し、それをダイ内又はフィードブロック等で多層化後、上記のような一軸、二軸あるいは多軸に延伸することによっても得ることができる。なお、多層フィルムの内層は一層である必要はなく、二層以上であっても勿論よい。

また、本発明の多層フィルムの層比について特に制限はないが、非発泡層が全体の厚みの50%以下であることが、良好な断熱性を得るために好ましい。

#### 【0048】

本発明において、延伸温度は60～120℃が好ましい。60℃未満では延伸時にフィルムが破断してしまい、また、120℃を越える場合は良好な収縮特性が得られないため好ましくない。特に好ましいのは、フィルムを構成する組成物のガラス転移温度（ $T_g$ ）に対して、 $T_g + 5^\circ\text{C} \sim T_g + 20^\circ\text{C}$ の範囲である。多層フィルムの場合は、 $T_g$ が最も低い層の重合体組成物の $T_g$ に対して、 $T_g + 5^\circ\text{C} \sim T_g + 20^\circ\text{C}$ の範囲が特に好ましい。

なお、ガラス転移温度（ $T_g$ ）は損失弾性率のピークの温度から求めたものである。

延伸倍率は、特に制限はないが、1.5～8倍が好ましい。1.5倍未満では熱収縮性が不足してしまい、また、8倍を越える場合は延伸が難しいため好ましくない。これらのフィルムを熱収縮性ラベルや包装材料として使用する場合、熱収縮率は80℃30秒間で10%以上であることが好ましい。熱収縮率が10%未満では収縮時に高温が必要となるため、被覆される物品に悪影響を与えてしまう怖れがある。好ましい熱収縮率は同温度で15%以上である。また、熱収縮フィルムの厚さは全体で30～200 $\mu\text{m}$ が好適であり、更に好ましくは50～150 $\mu\text{m}$ である。

#### 【0049】

本発明の熱収縮性発泡ラベルは、上記のブロック共重合体またはブロック共重合体組成物からなる発泡フィルムあるいは、該ブロック共重合体またはブロック共重合体組成物からなる発泡層を少なくとも1層と非発泡熱可塑性樹脂層を少なくとも1層有する発泡多層フィルムに、あるいはこれらを上記のように延伸して作製した熱収縮フィルムに、更に熱収縮性フィルムをラミネートすることにより製造できる。ラミネートの方法は、接着剤を用いる方法、熱による方法など一般的な方法が使用できるが、あまり高温になると熱収縮性フィルムが収縮してしまうため好ましくない。ラミネート温度に特に制限はないが、好ましい温度範囲は70℃未満である。

#### 【0050】

本発明の発泡フィルム、熱収縮性発泡フィルム、熱収縮性発泡多層フィルムの用途としては、熱収縮性ラベル、熱収縮性キャップシール等が特に好適であるが、その他、包装フィルム等にも適宜利用することができる。

熱収縮性ラベルは、公知の方法により作製することができ、例えば延伸フィルムを印刷し、延伸した方向を円周方向にして溶剤シールすることにより作製することができる。

また、無延伸発泡フィルムに印刷済みの熱収縮性ラベルを貼り合わせ、その後、大きく収縮する方向を円周方向にして溶剤シールすることにより作製することもできる。

#### 【0051】

本発明の熱収縮性フィルム、熱収縮性多層フィルムが熱収縮性ラベルとして用いられる場合の容器は、特に限定されないが、おりき製、TFS製、アルミニウム製等の金属缶容器（3ピース缶及び2ピース缶、または蓋付のボトル缶等）、ガラス製の容器またはポリエチレンテレフタレート（PETと略称される）製の容器等が好ましく用いられる。

また、本発明のフィルムは、比重が1未満であるので、PETボトルのラベルとして用いた場合には、容器と水中分離ができるため、リサイクル性に優れるという利点もある。

#### 【実施例】

##### 【0052】

以下に実施例をもって本発明を更に詳しく説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

##### 【0053】

## ブロック共重合体組成物 (SBS-1) の製造

(1) 反応容器中にシクロヘキサン 490 kg と 70 kg のスチレンモノマー、及びテトラヒドロフラン 75 g を仕込み、30℃に保った。

(2) この中に重合触媒溶液として *n*-ブチルリチウムの 10 質量% シクロヘキサン溶液 1400 mL を加え、スチレンモノマーをアニオン重合させた。

(3) スチレンモノマーが完全に消費された後、反応系の内温を 40℃に保ちながら 25 kg のブタジエンを添加して反応させた。

(4) ブタジエンガスが完全に消費された後、反応系の内温を 40℃に保ちながら、6 kg のブタジエンと 105 kg のスチレンを一括添加して引き続きこれを反応させ、最後に重合活性末端を水により失活させてスチレンブロック構造と、ブタジエンブロック構造と、スチレンとブタジエンのテーパー構造部を持つブロック共重合体を含む重合液 a を得た。

## 【0054】

(5) 反応容器中にシクロヘキサン 245 kg と 23 kg のスチレンモノマー、及びテトラヒドロフラン 38 g を仕込み、30℃に保った。

(6) この中に重合触媒溶液として *n*-ブチルリチウムの 10 質量% シクロヘキサン溶液 2000 mL を加え、スチレンモノマーをアニオン重合させた。

(7) ブタジエンガスが完全に消費された後、反応系の内温を 40℃に保ちながら、48 kg のブタジエンと 35 kg のスチレンを一括添加して引き続きこれを反応させ、最後に重合活性末端を水により失活させてスチレンブロック構造と、スチレンとブタジエンのテーパー構造部を持つブロック共重合体を含む重合液 b を得た。

(8) 先述の重合液 a の 100 質量部に対して重合液 b を 50 質量部混合し、脱揮して目的の組成物 SBS-1 を得た。

## 【0055】

## ブロック共重合体組成物 (SBS-2) の製造

(1) 反応容器中にシクロヘキサン 490 kg と 8 kg のスチレンモノマーを仕込み、30℃に保った。

(2) この中に重合触媒溶液として *n*-ブチルリチウムの 10 質量% シクロヘキサン溶液 1300 mL を加え、スチレンモノマーをアニオン重合させた。

(3) スチレンモノマーが完全に消費された後、反応系の内温を 80℃に保ちながら、20 kg のブタジエンを一括添加して引き続きこれを反応させた。

(4) ブタジエンガスが完全に消費された後、反応系の内温を 80℃に保ちながら、総量 116 kg のスチレンモノマー、及び総量 14 kg のブタジエンを、それぞれ 77 kg/h、9 kg/h の一定添加速度で両者を同時に添加させ、添加終了後も 5 分間そのまゝの状態を保った。

(5) さらに 53 kg のスチレンモノマーを一括添加し、重合を完結させた。

(6) 最後に全ての重合活性末端を水により失活させて、ポリスチレンブロック部とポリブタジエンのブロック部、及びスチレンとブタジエンのランダム構造部を持つ重合体を含む重合液を得て、これを重合液 e とした。

## 【0056】

(7) 重合触媒溶液の量を 2400 mL、ブタジエン一括添加量を 64 kg、最後のスチレンモノマー添加量を 8 kg とし、重合液 a と同様な操作を実施し、重合液 f を得た。

(8) 先述の重合液 e の 100 質量部に対して重合液 f 50 質量部を混合した後、脱揮して目的の組成物 SBS-2 を得た。

## 【0057】

伸長粘度については、(株)東洋精機製 Meissner 型メルテンレオメータにて、120℃、歪み速度 0.1/sec の一定歪み速度伸長測定を行い、更に Hencky 歪 1.0 と 1.5 の伸長粘度を求め、その比を取った。結果を表 3 に示した。

## 【0058】

単層フィルムの製造 (実施例 1~7、比較例 1~6)

表1に示したビニル芳香族炭化水素-共役ジエンブロック共重合体、表2に示したビニル芳香族炭化水素系重合体を用いて、表3に示した配合量（質量部）でTダイ式65m/m単軸シート押出機にて、Tダイ温度設定180℃にてフィルムを作成した。なお、発泡剤は化学発泡剤（ハイドロセロールCF-40S：クラリアント社製）を添加した。尚、添加量については、比較例3は1phr、比較例4は3phr添加とした以外は全て2phrとした。製膜性については、良好に製膜出来たものを○、製膜できなかったものを×とした。

【0059】

比重の測定

フィルムの比重は、アルファミラージュ（株）製電子比重計MD200Sにて測定した。

【0060】

ラベルの製造

得られたフィルムをスリットし、厚さ30μmで、80℃×10秒における熱収縮率が30%である熱収縮性ポリエステルフィルムを接着剤でドライラミネートし、収縮方向を円周方向にしてフィルム端部を溶剤シールすることにより、熱収縮性ラベルを得た。

【0061】

フィルム被覆容器の製造

円筒部の直径が66mmのアルミ製ボトル缶（蓋付）にこの熱収縮性ラベルを巻きつけ、80℃で10秒加熱し、フィルム被覆容器を作成した。尚、その被覆容器の収縮仕上がり性について、シワが発生したものを×、良好な仕上がり性が得られたものを○とした。

【0062】

断熱性の評価

フィルム被覆容器に65℃の熱水を入れ、容器のフィルム部分を手で持ち、熱さで保持できなくなるまでの時間が10秒以上の場合を○、10秒未満の場合を×とした。材料の配合及び結果を表3に示した。

【0063】

多層フィルムの製造（実施例8～10、比較例7～9）

各々、中芯を発泡層とし、表層に同一配合の非発泡層を、表層／中芯／裏層＝1／8／1の層比となるように共押し出しにて多層フィルムを製膜し、厚さ30μmの熱収縮性ポリエステルフィルムを上記と同様にドライラミネートし、実施例1～7と同様の評価を行った。材料の配合及び結果を表4に示した。

【0064】

熱収縮性フィルムの製造（実施例11～19、比較例10～11）

単層フィルム、及び中芯を発泡層とし表層に同一配合の非発泡層を有する多層フィルムを、テンターにより延伸温度95℃で横方向に3倍延伸し、実施例1～7と同様の評価を行った。材料の配合及び結果を表5に示した。

【0065】

【表1】

### ブロック共重合体

名称	ゴム分
SBS1	25
SBS2	22
SBS3	60

\* SBS-3は電気化学工業（株）製STR1250を用いた

【0066】

【表2】

## スチレン系樹脂

	名称
PS-1	GPPS
PS-2	HIPS
PS-3	高分子量PS
PS-4	MS
PS-5	St-MAA

PS-1は東洋スチレン(株)製HRM12を用いた

PS-2は東洋スチレン(株)製H380を用いた

PS-3はGEスペシャリティケミカル(株)製ブレンディックス865を用いた

PS-4は新日鐵化学(株)製MS200を用いた

PS-5は東洋スチレン(株)製TF2を用いた

【0067】

【表3】

単層無延伸フィルム

No	材料の配合				伸長粘度特性 $\eta$ 1.5/ $\eta$ 1.0	膜厚 ( $\mu$ )	比重	評価結果			備考
	ブロック共重合体		スチレン系樹脂					製膜性	仕上がり	断熱性	
	名称	配合	名称	配合							
実施例1	SBS-1	50	PS-1	50	2.02	100	0.45	○	○	○	
実施例2	SBS-1	100			1.79	100	0.63	○	○	○	
実施例3	SBS-1	60	PS-2	40	1.95	100	0.68	○	○	○	
実施例4	SBS-1	60	PS-4	40	2.02	100	0.72	○	○	○	
実施例5	SBS-1	60	PS-5	40	2.02	100	0.75	○	○	○	
実施例6	SBS-2	100			1.05	100	0.65	△	△	—	破泡多い
実施例7	SBS-2	90	PS-3	10	2.62	100	0.8	△	—	—	製膜困難
比較例1	SBS-1	50	PS-1	50	2.02	500	0.45	○	×	○	シワ有り
比較例2	SBS-1	50	PS-1	50	2.02	20	0.45	×	—	—	製膜不可
比較例3	SBS-1	50	PS-1	50	2.02	100	0.92	○	○	×	断熱性悪い
比較例4	SBS-1	50	PS-1	50	2.02	100	0.21	×	—	—	製膜不可
比較例5	SBS-1	10	PS-1	90	2.15	100	0.5	×	—	—	製膜不可
比較例6	SBS-3	10	PS-1	90	2.13	100	0.55	×	—	—	製膜不可

【0068】

【表4】

多層無延伸フィルム

No	層構成	材料の配合				伸長粘度特性 $\eta 1.5/\eta 1.0$	膜厚 ( $\mu$ )	比重	評価結果			備考
		ブロック重合体		スチレン系樹脂					製膜性	仕上がり	断熱性	
		名称	配合	名称	配合							
実施例8	1/8/1	SBS-1	50	PS-1	50	2.02	100	0.56	○	○	○	
実施例9	1/8/1	SBS-1	100			1.79	100	0.79	○	○	○	
実施例10	1/8/1	SBS-2	90	PS-3	10	2.62	100	0.83	△	—	—	製膜困難
比較例7	1/8/1	SBS-1	50	PS-1	50	2.02	500	0.56	○	×	○	シワ有り
比較例8	1/8/1	SBS-1	50	PS-1	50	2.02	20	0.55	○	○	×	断熱性悪い
比較例9	1/8/1	SBS-1	50	PS-1	50	2.02	100	0.28	×	—	—	破泡多い

【0069】



【表 5】

## 単層及び多層延伸フィルム

No	層構成	材料の配合				伸長粘度特性 $\eta 1.5/\eta 1.0$	膜厚 ( $\mu$ )	比重	評価結果		備考	
		ブロック共重合体		スチレン系樹脂					裂膜性	仕上がり		断熱性
		名称	配合	名称	配合							
実施例11	単層	SBS-1	50	PS-1	50	2.02	100	0.41	○	○		
実施例12	単層	SBS-1	100			1.79	100	0.57	○	○		
実施例13	単層	SBS-1	60	PS-2	40	1.95	100	0.59	○	○		
実施例14	単層	SBS-1	60	PS-4	40	2.02	100	0.68	○	○		
実施例15	単層	SBS-1	60	PS-5	40	2.02	100	0.67	○	○		
実施例16	1/8/1	SBS-1	50	PS-1	50	2.02	100	0.51	○	○		
実施例17	1/8/1	SBS-1	100			1.79	100	0.72	○	○		
実施例18	単層	SBS-2	100			1.05	100	0.58	△	△	破泡多い	
実施例19	1/8/1	SBS-2	100			1.05	100	0.65	△	△	破泡多い	
比較例10	単層	SBS-3	10	PS-1	90	2.13	100	0.5	×	—	延伸不可	
比較例11	1/8/1	SBS-1	50	PS-1	50	2.02	20	0.45	○	○	断熱性悪い	

【産業上の利用可能性】

【0070】

本発明のスチレン系発泡フィルムは、衝撃強度、剛性、熱収縮性及び断熱性に優れ熱収縮時に良好な仕上がり性を有するので、各種の容器を包装する熱収縮性ラベル、熱収縮性キャップシール、包装フィルム等として極めて有用である。

## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】 断熱性に優れる発泡フィルム、多層発泡フィルム、それらからなる熱収縮性発泡フィルム、熱収縮性多層発泡フィルム、熱収縮性ラベル及びそれで被覆された容器を提供する。

【解決手段】 (a) ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの比が50～90:50～10であるブロック共重合体20～100質量部、及び(b) 特定のビニル芳香族炭化水素系重合体から選ばれた少なくとも1種0～80質量部からなる樹脂組成物を含有し、かつ膜厚が30～200 $\mu$ mで比重が0.3～0.9の発泡層を少なくとも1層有することを特徴とするスチレン系発泡フィルム。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 2 9 7 6 4 2
受付番号	5 0 3 0 1 3 7 8 7 3 4
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 8 月 2 2 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成 1 5 年 8 月 2 1 日
-------	--------------------

特願 2003-297642

出願人履歴情報

識別番号

[000003296]

1. 変更年月日

2000年12月 4日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

氏 名

電気化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**